

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322930

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08G 75/08

C08G 59/30

C08G 75/14

G02B 1/04

(21)Application number : 11-068448

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 15.03.1999

(72)Inventor : MORIJIRI HIROYUKI  
SHIMAKAWA CHITOSHI  
RYU AKINORI  
KOBAYASHI SEIICHI  
OKAZAKI MITSUKI  
KANEMURA YOSHINOBU

(30)Priority

Priority number : 10 63402    Priority date : 13.03.1998    Priority country : JP

## (54) POLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymerizable composition which can give a high- refractive-index cured resin having a very high refractive index and high transparency as well as a high Abbe's number by incorporating a (thio)epoxy compound having at least one disulfide bond in the molecule in a polymerizable composition.

**SOLUTION:** The high-refractive-index resin means a resin having an  $n_d$  of 1.71 or above. The (thio)epoxy compound having at least one disulfide bond in the molecule means a compound having at least one disulfide bond (S-S) and having an epoxy or thioepoxy group and is desirably a (thio)epoxy compound represented by the formula (wherein X and Y are each O or S). In particular, it is exemplified by bis(2,3-epithiopropyl) disulfide. In the polymerization for obtaining a cured resin, a polymerizable composition containing a (thio)epoxy compound containing a curing catalyst (e.g. tertiary amine) is poured between molding dies and cured by heating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3315090

[Date of registration]

07.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322930

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 75/08

C 0 8 G 75/08

59/30

59/30

75/14

75/14

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-68448

(22) 出願日

平成11年(1999) 3 月15日

(31) 優先権主張番号

特願平10-63402

(32) 優先日

平10(1998) 3 月13日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森尻 博之

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 島川 千年

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 龍 昭憲

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高いアッペ数を維持しながら、非常に高い屈折率、高い透明性を有する、特にn<sub>d</sub>が1.71以上の高屈折率硬化樹脂の製造が可能な重合性組成物を提供する。

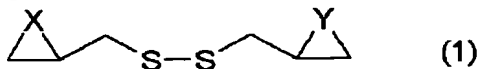
【解決手段】 分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物及び該組成物を硬化して得られる透明樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に 1 つ以上のジスルフィド結合を有する（チオ）エポキシ化合物を含有する重合性組成物。

【請求項 2】 分子内に 1 つ以上のジスルフィド結合を有する（チオ）エポキシ化合物が下記式（1）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性組成物。

【化 1】



（式中、X、Y はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、X と Y は同一でも異なってもよい。）

【請求項 3】 分子内に 1 つ以上のジスルフィド結合を有する（チオ）エポキシ化合物が、分子内に 2 つ以上の 2, 3-エピチオプロピル基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を硬化して得られる透明樹脂。

【請求項 5】 透明樹脂が透明光学材料である請求項 4 記載の透明樹脂。

【請求項 6】 透明光学材料がプラスチックレンズである請求項 5 記載の透明樹脂。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の重合性組成物を注型重合することを特徴とする透明樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い屈折率および高い透明性が要求されるプラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター、発光ダイオード等の光学材料等の樹脂分野に好適に使用される（チオ）エポキシ化合物およびその硬化した樹脂に関する。

【0002】また、本発明は、特に眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される重合性組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れにくく、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及している。これらプラスチックレンズに要求され続けている性能は光学性能としては高屈折率、高アッペ数、物理的性質としては高耐熱性、低比重である。

【0004】これらの性能の内、高耐熱性、低比重については現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現されてきている。現在、これらの目的に広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）以下、D. A. C と称す）をラジカ

ル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特長を有している。しかしながら、この樹脂は、屈折率  $n_d$  が 1.50 前後と低く、レンズの中心厚やコバ厚が厚くなってしまい、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれていた。

【0005】D. A. C 樹脂よりも屈折率を高くしたものととして、樹脂中に硫黄原子を導入した、ポリチオウレタン樹脂（特開昭 63-46213 号公報等）や含硫 O-（メタ）アクリレート樹脂（特開平 1-128966 号公報、特開平 3-217412 号公報、特開平 4-161410 号公報等）やチオ（メタ）アクリレート樹脂（特開昭 63-188660 号公報、特公平 3-59060 号公報等）が知られている。ポリチオウレタン樹脂は、高屈折率で耐衝撃性が良好である等、バランスの優れた樹脂である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、屈折率とアッペ数に関しては屈折率が上昇するほどアッペ数が低くなるといった相反する物性であるため両方を同時に向上させることは非常に困難である。そこで、アッペ数の低下を抑えながら、高屈折率化を行う検討が盛んに行われている。

【0007】これらの検討の中で最も代表的な提案は、特開平 9-110979 号公報及び特開平 9-71580 号公報及び特開平 9-255781 号公報で（チオ）エポキシ化合物を使用する方法である。

【0008】これらの方法によれば、比較的高いアッペ数を有しながら高い屈折率を実現できる。しかしながら、これらの方法によって得られた樹脂の屈折率は  $n_d$  が 1.70 程度であり、一般的に市場に出回っている  $n_d$  が 1.67 のレンズに比して高いアッペ数を維持しながら、めがねレンズコバ部分の厚みを大きく下げられるほどの高屈折率化の要求に応えているとは言い難い。

【0009】本発明の目的は、高いアッペ数を維持しながら、非常に高い屈折率、高い透明性を有する、特に  $n_d$  が 1.71 以上の高屈折率硬化樹脂の製造が可能な重合性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、従来は不安定だといわれていたジスルフィド結合（*Reid. E. E Organic Chemistry Of Bivalent Sulfur Vol 3* 等に記載）を分子内に 1 つ以上有する（チオ）エポキシ化合物が、より高い屈折率を実現できることを見出した。

【0011】即ち、本発明は、分子内に 1 つ以上のジスルフィド結合を有する（チオ）エポキシ化合物を含有する重合性組成物である。この重合性組成物を硬化することで、 $n_d$  が 1.71 以上の高屈折率硬化樹脂の製造が

可能であることを見出し、本発明に至った。

【0012】尚、上記分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物を硬化して得られるポリスルフィド系硬化樹脂の物性、その他特性については現在まで知られていない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明における分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物とは、分子内に1つ以上のジスルフィド結合(S-S)を有し、且つエポキシ基あるいはチオエポキシ基を有する化合物である。ここで、チオエポキシ基とは下記構造を示す。

【0015】

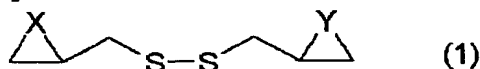
【化2】



【0016】この分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス(2, 3-エポキシプロピル)ジスルフィドやビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドなどの分子内に1つのジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物、ビス(2, 3-エピチオプロピルジチオ)メタン、ビス(2, 3-エピチオプロピルジチオ)エタン、ビス(6, 7-エピチオ-3, 4-ジチアヘプタン)スルフィド、1, 4-ジチアン-2, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルジチオメチル)、1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルジチオメチル)ベンゼン、1, 6-ビス(2, 3-エピチオプロピルジチオメチル)-2-(2, 3-エピチオプロピルジチオエチルチオ)-4-チアヘキサン、1, 2, 3-トリス(2, 3-エピチオプロピルジチオ)プロパンなどの分子内に2つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物が挙げられる。中でも下記式(1)で表される分子内に1つのジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物が好ましい。

【0017】

【化3】



(式中、X、Yはそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、XとYは同一でも異なってもよい。)

【0018】最も好ましい、分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドである。

【0019】本発明に係わる分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物とは、ジスルフィド結合及びエポキシ基またはチオエポキシ基を有するエポキシ化合物もしくはチ

オエポキシ化合物を少なくとも1種類含有する組成物である。これらの組成物には、これら樹脂の2量体、3量体、4量体等のポリエーテルオリゴマー類またはポリスルフィドオリゴマー類、重合抑制剤として添加した無機酸類及び有機酸類、溶媒その他副生物等の有機化合物、無機化合物も問題にならない範囲で含まれる。

【0020】この分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を利用することにより、この(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物を硬化して得られる硬化樹脂の屈折率を向上させることが可能となる。

【0021】本発明に係わる(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物は、主に得られる樹脂の屈折率等の光学物性の調整や、耐衝撃性、比重等の諸物性を調整するためや、モノマーの粘度、その他の取扱い性を調整するためなど、樹脂の改良をする目的で、樹脂改質剤を加えることができる。

【0022】樹脂改質剤としては、本発明に係わる(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物に含まれる以外の(チオ)エポキシ化合物類、チオール化合物、メルカプト有機酸類、有機酸類及び無水物類、アミノ酸、メルカプトアミン類、アミン類、(メタ)アクリレート類等を含むオレフィン類が挙げられる。

【0023】改質剤として用いられるチオエポキシ化合物の具体例としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルプロパン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルブタン、1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルペンタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン、1, 6-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、1, 6-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルヘキサン、1, 8-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-3, 6-ジチアオクタン、1, 2, 3-トリス(2, 3-エピチオプロピルチオ)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)-1-(2, 3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-2-(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチ

オ) -2, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3-チアペンタン、1- (2, 3-エピチオプロピルチオ) -2, 2-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4- (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3-チアヘキサン、1, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4- (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4, 5-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -2, 5-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -2, 4, 5-トリス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 1, 1-トリス [ [2- (2, 3-エピチオプロピルチオ) エチル] チオメチル] -2- (2, 3-エピチオプロピルチオ) エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス [ [2- (2, 3-エピチオプロピルチオ) エチル] チオメチル] エタン、1, 11-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4, 8-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -4, 7-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) -5, 7-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン等の鎖状脂肪族の2, 3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、1, 3-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) シクロヘキサン、1, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) シクロヘキサン、1, 3-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) シクロヘキサン、2, 5-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -1, 4-ジチアン、2, 5-ビス [ [2- (2, 3-エピチオプロピルチオ) エチル] チオメチル] -1, 4-ジチアン、2, 5-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) -2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン等の環状脂肪族の2, 3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、1, 2-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) ベンゼン、1, 3-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) ベンゼン、1, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) ベンゼン、1, 2-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、ビ

ス [4- (2, 3-エピチオプロピルチオ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- (2, 3-エピチオプロピルチオ) フェニル] プロパン、ビス [4- (2, 3-エピチオプロピルチオ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (2, 3-エピチオプロピルチオ) フェニル] スルフォン、4, 4'-ビス (2, 3-エピチオプロピルチオ) ビフェニル等の芳香族2, 3-エピチオプロピルチオ化合物等、更にエチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等の単官能エピチオ化合物、3-メルカプトプロピレンスルフィド、4-メルカプトブテンスルフィド等メルカプト基含有エピチオ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0024】また、エポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物、二級アミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物等その他、ビニルシクロヘキセンジエポキシド等脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0025】また、チオール化合物の具体例としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、2, 2-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、テトラキス (メルカプトメチル) メタン、1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (2-メルカプトグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトチオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (2-メルカプトチオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、1, 1, 1-トリメチルメルカプトエタン、1, 1, 1-トリメチルメルカプトプロパン、2, 5-ジメルカプトメチルチオフアン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、2, 5-ジメ

ルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオメチル]-1, 4-ジチアン、1, 3-シクロヘキサジチオール、1, 4-シクロヘキサジチオール、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン等の脂肪族チオール、及び、ベンジルチオール、チオフェノール、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、ビス(4-メルカプトフェニル)メタン、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 5-トリメルカプトベンゼン等の芳香族チオールが挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0026】メルカプト有機酸の具体例としては、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオ酢酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等であり、有機酸及びその無水物の例としては、前記の重合抑制剤のほかに、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルノルボルナン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0027】オレフィン化合物類の具体例としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、シエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレング

リコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1, 1-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ジビニルベンゼン、3, 9-ジビニルスピロビス(m-ジオキサン)等のビニル化合物、ジイソプロペニルベンゼン等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0028】これら、樹脂改質剤はいずれも単独でも2種類以上を混合して使用しても良い。

【0029】本発明に用いる硬化触媒としては3級アミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。

【0030】硬化触媒の具体例としては、トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-ヘキシルアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチ

ルベンジルアミン、N、N-ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N、N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N、N-ジメチルブチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-イソプロピルモルホリン、ピリジン、キノリン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、あるいは $\gamma$ -ピコリン、2, 2'-ビピリジル、1, 4-ジメチルピペラジン、ジシアンジアミド、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、2, 4, 6-トリス(N、N-ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪族及び芳香族3級アミン類、その他、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジラウレート、テトラクロロ錫、ジブチル錫オキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、塩化アルミ、フッ化アルミ、トリフェニルアルミ、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ砒酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルフォニウムテトラフルオロ硼酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロリン酸、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロ砒酸等のカチオン重合触媒が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【0031】これら例示化合物の内、好ましいものは3級アミン化合物類及びホスフィン化合物類である。

【0032】これら硬化触媒は単独でも2種以上を混合して用いても良い。

【0033】硬化触媒の添加量は、(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物の総重量に対して好ましくは0.001~10wt%の範囲で用いられ、より好ましくは0.01~5wt%の範囲で使用される。硬化触媒の添加量が0.001wt%未満であるとその効果が小さいため重合不良の原因となる場合がある。一方、10wt%を越えてもできるが、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性が低下するなどの

不都合が生じてくる場合がある。

【0034】本発明の硬化樹脂(例えば、プラスチックレンズ)を得る際の代表的な重合方法としては、注型重合が挙げられる。即ち、ガasketまたはテープ等で保持された成型モールド間に、硬化触媒を含有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物(モノマー混合物ともいう)を、注入する。この時、必要に応じて、脱泡等の処理を行っても何ら差し支えはない。

【0035】次いで、オープン中または水中等の加熱可能装置内で加熱することにより硬化させ、重合物を取り出すことができる。

【0036】本発明の硬化樹脂を得るための重合法、重合条件等は、用いる硬化触媒等の種類や量、単量体の種類や割合によって、一概に限定することはできない。

【0037】成型モールドに注入された本発明の重合性組成物の加熱重合条件は、(チオ)エポキシ化合物組成物の種類、硬化触媒の種類、モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、およそ50~200℃の温度で1~100時間かけて行われる。場合によっては、10℃~150℃の温度範囲で保持または徐々に昇温し、1~80時間で重合させれば好ましい結果を与えることがある。

【0038】更には、この1種以上の分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物、特に1つのジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する組成物は、紫外線照射により重合時間の短縮を図ることも可能である。この際には、ラジカル重合触媒等の硬化触媒が必要となる場合がある。

【0039】本発明の硬化樹脂の成形の際には、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、染料、充填剤、内部離型剤などの種々の物質を添加してもよい。

【0040】また、取り出した硬化樹脂については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。

【0041】本発明の分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物を硬化してなる硬化樹脂は、高屈折率、低分散で耐熱性があり、特に高屈折率性に非常に優れた特徴を有する。その屈折率は好ましくは $n_d=1.71$ 以上の透明硬化樹脂であり、より好ましくは $n_d=1.72$ 以上の透明硬化樹脂であり、最も好ましくは $n_d=1.73$ 以上の透明硬化樹脂である。さらに、本硬化樹脂は、注型重合時のモールドを変えることにより種々の形態の成形体として得ることができ、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード(LED)等の光学素子素材、透明樹脂としての各種の用途に使用することができる。特に、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

【0042】さらに、本発明の硬化樹脂を用いたレンズ



では、必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐磨耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

#### 【0043】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例により具体的に説明する。尚、得られた硬化樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッペ数、比重、耐熱性は以下の試験法により評価した。

・屈折率 ( $n_d$ )、アッペ数 ( $\nu_d$ ) : プルフリッヒ屈折計を用い20℃で測定した。

・比重 : 20℃においてアルキメデス法により測定した。

・耐熱性 : TMAペネトレーション法 (荷重50g、ピン先0.5mmφ、昇温10℃/min) でT<sub>g</sub>を測定した。

#### 【0044】合成例1

(ビス (2, 3-エポキシプロピル) ジスルフィドの合成) 攪拌棒、温度計、ガス封入管、コンデンサーを備えた反応フラスコに、エピクロルヒドリン190g (2mol)、メタノール500ml、水酸化カルシウム10gを仕込み、攪拌しながら内温を0~5℃に保ち、そこへ、硫化水素ガス75g (2.2mol) をガス封入管を通して反応系内に2時間で吹き込み、5℃で3時間

熟成した。

【0045】反応液をろ過しメタノールを脱溶媒後、残存物の蒸留を行い、純度99%のクロロメルカプトプロパノールを得た。得られたクロロメルカプトプロパノールと純水1000ml、炭酸水素ナトリウム168g (2mol) を仕込み、内温を5~10℃に保ちながら、ヨウ素固体254g (1mol) を1時間かけて分割装入し、10℃のまま12時間熟成した。熟成の終わった反応液をろ過し、得られた白色結晶を減圧下、乾燥させた。

【0046】乾燥した白色結晶とメタノール250ml、トルエン500mlを再び反応器内に仕込み、内温を3~5℃に保ちながら、47wt%苛性ソーダ240g (2.8mol) を1時間で滴下し、30分熟成した。反応終了後、トルエン100mlを追加し、純水で3回有機層を水洗した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過して得られたろ液を脱溶媒した。

【0047】脱溶媒後の残存物をろ過して、純度96wt%のビス (2, 3-エポキシプロピル) ジスルフィド (以下化合物 (A) と略す。) を171g (純度換算収率92%) 得た。このものの元素分析値を次に示した。

#### 【0048】

【表1】

	C	H	O	S
分析値 (%)	39.0	5.4	18.5	37.1
計算値 (%)	40.4	5.7	17.9	36.0

#### 【0049】合成例2

(ビス (2, 3-エピチオプロピル) ジスルフィドの合成-1) 攪拌棒、温度計、コンデンサーを備えた反応フラスコに、合成例1で得られた純度96wt%の化合物 (A) を100g (0.54mol)、チオ尿素100g (1.3mol)、酢酸2g、トルエン250ml、メタノール200mlを仕込み、内温を15℃に保ち16時間攪拌した。

【0050】反応終了後、トルエンを150ml追加し、食塩水、1%硫酸水、再び食塩水で洗浄を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後ろ過を行い、得られたろ液を脱溶媒した。脱溶媒後の残存物にアセトニトリル600mlを加えて溶解し、上澄み液をろ過した。得られたろ液の脱溶媒後の残存物をろ過して、ビス (2, 3-エピチオプロピル) ジスルフィド (以下化合物 (B) と略す) を85wt%含有するチオエポキシ化合物の組成物を77.5g (純度換算収率58%) を得た。このものの元素分析値を次に示した。

#### 【0051】

【表2】

	C	H	S
分析値 (%)	32.6	4.6	62.8
計算値 (%)	34.2	4.8	61.0

#### 【0052】合成例3

(化合物 (B) の合成-2) 攪拌棒、温度計、コンデンサーを備えた反応フラスコに、2, 3-ジメルカプトプロパン-1-オール100g (0.8mol)、塩化メチレン450mlを仕込み、内温を0℃に保ちながら攪拌したところに、滴下ロートより三臭化リン73g

(0.27mol) を1時間で滴下し1時間熟成した。熟成後、炭酸水素ナトリウム134.4g (1.6mol)、水1000mlを挿入し有機層をアルカリ洗浄した。続いて35%塩酸水溶液で中和後、有機層を脱溶媒した。得られた脱溶媒後の残存物の蒸留を行い、26℃、0.2mmHgにて50gの留分を回収した。回収物は純度99wt%の3-メルカプト-1, 2-プロピレンスルフィド (純度換算収率59%) であった。

【0053】この蒸留留分53g (0.5mol) を再び反応器内に仕込み、トルエン250ml、メタノール250ml、ヨウ化カリウム84g (0.5mol) を加えた。内温を-20℃に保ちながら、ヨウ素固体12

7 g (0.5 mol) を 1 時間で分割装入し 6 時間熟成した。以降合成例 2 と同様に洗浄等の処理をし、脱溶媒により化合物 (B) を 81 wt % 含有するチオエポキシ化合物の組成物を得た。このものの元素分析値を次に示した。

【0054】

【表 3】

	C	H	S
分析値 (%)	32.6	4.8	62.8
計算値 (%)	34.2	4.8	61.0

【0055】精製例 1

合成例 2 で得られた純度 85 wt % のチオエポキシ化合物の組成物 50 g をシリカゲルカラムクロマト法により分取を行ったところ、純度 94 wt % の化合物 (B) を含有する重合性組成物 38 g を得た。

【0056】実施例 1

合成例 2 で得られた純度 85 wt % のチオエポキシ化合物の組成物 50 g に、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.1 g を加えて、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、ガラスモールドとガスカートよりなるモールド型に注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、24 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、成型体をモールドから取り出した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0057】実施例 2

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g を実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0058】実施例 3

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド (以下化合物 (C) と略す) 1.5 g を加えて、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンの代わりに、N, N-ジメチルベンジルアミンを 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0059】実施例 4

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、4, 8 or 4, 7 or 5, 7-ジメルカプトメチ

ル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン (以下化合物 (D) と略す) 1.5 g を加えて、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンを 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に、試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0060】実施例 5

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、化合物 (A) 1.5 g を加えて、N, N-ジエチルエタノールアミン 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0061】実施例 6

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、シクロヘキセンビニルジエポキシド (以下化合物 (E) と略す) 1.5 g を加えて、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0062】実施例 7

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、1, 1-ビス (4-アクロキシジエトキシフェニル) メタン (以下化合物 (F) と略す) 1.5 g を加えて、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0063】実施例 8

精製例 1 で得られた純度 94 wt % の化合物 (B) 30 g に、ジビニルベンゼン (以下化合物 (G) と略す) 1.5 g を加えて、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.06 g を加える以外は実施例 1 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0064】比較例 1

純度 89 wt % のビス (2, 3-エピチオプロピル) スルフィド (以下、化合物 (H) と略す) 50 g を実施例 5 と同様に試験した。得られた成型体 (レンズ) の物性を表-1 に示した。

【0065】

【表 4】

表-1

	重合性組成物	屈折率 $n_d$	アッベ数	比重	Tg°C
実施例1	化合物(B)85%組成物	1.737	33	1.47	84
実施例2	化合物(B)94%組成物	1.740	33	1.47	95
実施例3	化合物(B) + 化合物(C)組成物	1.734	33	1.46	81
実施例4	化合物(B) + 化合物(D)組成物	1.736	33	1.46	88
実施例5	化合物(B) + 化合物(A)組成物	1.729	33	1.46	92
実施例6	化合物(B) + 化合物(E)組成物	1.725	33	1.46	78
実施例7	化合物(B) + 化合物(F)組成物	1.722	33	1.46	79
実施例8	化合物(B) + 化合物(G)組成物	1.728	32	1.46	77
比較例1	化合物(H)89%組成物	1.701	36	1.41	82

【0066】

【発明の効果】本発明により、超高屈折率他、良光学物

性の透明硬化樹脂が得られ、特に眼鏡レンズの分野でレンズの薄型化に貢献する。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 誠一

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 岡▲崎▼ 光樹

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内